



⑳ Aktenzeichen: P 34 14 556.7  
㉑ Anmeldetag: 17. 4. 84  
㉒ Offenlegungstag: 31. 10. 85

DE 3414556 A 1

㉓ Anmelder:

Rheinisch-Westfälische Wasserwerksgesellschaft  
mbH, 4330 Mülheim, DE

㉔ Vertreter:

Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.  
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fücksle, K.,  
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,  
Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anw.; Nette,  
A., Rechtsanw., 8000 München

㉕ Erfinder:

Overath, Horst, Dipl.-Chem. Dr., 4330 Mülheim, DE;  
Haberer, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 6200 Wiesbaden,  
DE

⑤ Verfahren zur biologischen Entfernung von Nitrat und/oder Nitrit aus Wasser

Verfahren zur biologischen Entfernung von Nitrat und/  
oder Nitrit aus Wasser unter Verwendung von schwefeloxi-  
dierenden Mikroorganismen und schwefelhaltigen Stoffen,  
bei dem die schwefelhaltigen Stoffe auf Trägermaterialien  
aufgebracht sind.

DE 3414556 A 1

o/IS

Rheinisch-Westfälische Wasserwerksgesellschaft mbH

4330 Mülheim a.d.Ruhr

Bundesrepublik Deutschland

Verfahren zur biologischen Entfernung von Nitrat und/  
oder Nitrit aus Wasser

Patentansprüche

1. Verfahren zur biologischen Entfernung von Nitrat und/oder Nitrit aus Wasser, bei dem man das Wasser mit schwefeloxidierenden Mikroorganismen und schwefelhaltigen Stoffen behandelt, dadurch gekennzeichnet, daß man die schwefelhaltigen Stoffe auf Trägermaterialien aufbringt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als schwefelhaltigen Stoff elementaren Schwefel und/oder Schwefelverbindungen der Oxidationsstufe -2 bis +4 verwendet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zu dem Wasser, dem schwefelhaltigen Stoff und/oder dem Trägermaterial zusätzlich Substanzen zugibt, die die biologische Entfernung von Nitrat und Nitrit unterstützen.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß man als Träger-  
material Dolomit, Bims, Kies, VA-Koks oder Aktiv-  
kohle verwendet.

5

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß das  
Trägermaterial als Pulver, als Granulat oder als  
runder oder zylindrischer Formling verwendet  
wird.

10

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der An-  
sprüche 1 bis 5, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß man als schwefelimprä-  
niertes Trägermaterial ein Trägermaterial verwen-  
det, in welchem der schwefelhaltige Stoff in  
einer Menge von 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die  
Gesamtmenge des Trägermaterials, abgeschieden  
ist.

15

20

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vor-  
hergehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß der schwefelhaltige Stoff  
auf bzw. im Trägermaterial durch eine der nach-  
folgenden Methoden abgeschieden worden ist:

25

(a) Überführen des Schwefels oder der Schwefel-  
verbindung in die Gasphase und Kondensation auf  
dem Trägermaterial,

30

(b) Lösen des Schwefels oder der Schwefelverbin-  
dung in einem Lösungsmittel und Tränken des Trä-  
germaterials mit der Lösung,

17.04.84

- 3 -

3414556

(c) Vermischen des Schwefels oder der schwefelhaltigen Verbindung mit dem Trägermaterial und ggf. Erhitzen des Gemisches.

5

10

15

20

25

30

o/IS

Rheinisch-Westfälische Wasserwerksgesellschaft mbH  
4330 Mülheim a.d.Ruhr  
Bundesrepublik Deutschland

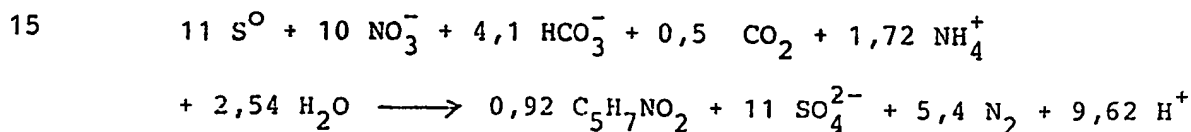
Verfahren zur biologischen Entfernung von Nitrat und/  
oder Nitrit aus Wasser

Die Erfindung betrifft die autotrophe Behandlung  
von Wasser zur Entfernung von Nitrat und/oder  
Nitrit. Sie betrifft insbesondere die autotrophe  
Behandlung von Wasser unter Verwendung von schwe-  
feloxidierenden Mikroorganismen.

Nitrate und Nitrite im Wasser stellen Verunreini-  
gungen dar, die aufgrund ihrer Schädlichkeit aus  
diesem entfernt werden müssen. Unter Wasser wird  
nachfolgend sowohl Trinkwasser als auch Betriebs-  
wasser und Abwasser jeder Art verstanden. Nach  
den derzeit gültigen Bestimmungen darf Trink-  
wasser nicht mehr als 90 mg/l Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ )  
und 0,1 mg/l Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) enthalten, wobei  
zu erwarten ist, daß die Obergrenze für Nitrat  
noch herabgesetzt wird auf etwa 50 mg/l.

Bekannt ist die biologische Behandlung von Wasser zur Entfernung von Nitrat und/oder Nitrit unter Verwendung von schwefelhaltigen Stoffen in Gegenwart von schwefeloxidierenden Mikroorganismen.

5 Diese Bakterien kommen ubiquitär vor. Sie verwenden Kohlenstoff nur in anorganischer Form ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  oder  $\text{CO}_3^{2-}$ ) und stellen deshalb autotrophe Bakterien dar. Sie reduzieren Nitrat und Nitrit zu Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) und nicht  
10 assimilatorisch zu Ammoniak und sind daher auf Ammoniumsalze ( $\text{NH}_4\text{X}$ ) als Stickstoffquelle angewiesen. Die Denitrifikation läuft nach etwa der folgenden Reaktionsgleichung ab:



20 Diese Gleichung gilt für die Verwendung von elementarem Schwefel, der bisher in der Praxis hauptsächlich als Elektronendonator bei der biologischen Nitratentfernung in pulverisierter oder granulierter Form eingesetzt wurde. Dabei kann  
25 man die biologische Umsetzung in an sich bekannter Weise in Rühr- oder Festbettreaktoren durchführen. Arbeitet man in Rührreaktoren, so verwendet man pulverisierten oder granulierten Schwefel, der dann in einem nachgeschalteten Beruhigungsbecken durch Sedimentieren abgetrennt  
30 und wieder in den Rührreaktor zurückgeführt wird. Bei Festbettreaktoren arbeitet man meistens mit granuliertem Schwefel, gegebenenfalls zusammen mit inerten Filtermaterialien, wie beispielsweise Kies.

Bei der Wasseraufbereitung, insbesondere aber bei der Trinkwasseraufbereitung muß mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß elementarer Schwefel in das denitrifizierte Wasser gelangt. Die Trinkwasser-Aufbereitungs-Verordnung vom 19. Dezember 1959 schreibt vor, daß ein dort nicht ausführlich erwähnter Zusatzstoff nur dann bei der Herstellung von Trinkwasser verwendet werden darf, wenn er nach abgeschlossener Aufbereitung im Trinkwasser nicht analytisch nachgewiesen werden kann. Das gleiche gilt auch für schwefelhaltige Stoffe.

Aufgabe der Erfindung ist es, bei einem Verfahren zur biologischen Entfernung von Nitrat und/oder Nitrit aus Wasser unter Verwendung von schwefeloxidierenden Mikroorganismen und schwefelhaltigen Stoffen sicherzustellen, daß die schwefelhaltigen Stoffe - hierzu gehört elementarer Schwefel sowie auch chemisch gebundener Schwefel - nicht in das gereinigte Wasser gelangen. Verbunden mit dieser Aufgabe ist es, das eingangs beschriebene Verfahren für dessen Anwendung in der Praxis zu optimieren.

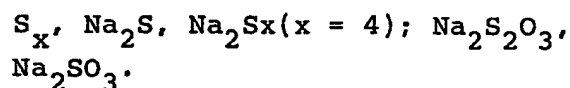
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die schwefelhaltigen Stoffe auf Trägermaterialien aufbringt und in dieser Form das zu reinigende Wasser autotroph denitrifiziert.

Das zu reinigende Wasser kann Trinkwasser sein; das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch auch

zur Reinigung von anderem Wasser, wie Industrie- und Haushaltsabwässern, geeignet. Das erfindungsgemäße Verfahren kann als eine spezielle Stufe in ein Gesamt-Aufarbeitungs- oder Reinigungsverfahren eingeschaltet sein.

Als schwefelhaltige Stoffe kommen insbesondere elementarer Schwefel oder Sulfide oder Thiosulfate in Frage. Beispiele hierfür sind:

10



15

Allgemein ausgedrückt liegt der Schwefel im schwefelhaltigen Stoff in der Oxidationsstufe -2 bis +4 vor.

20

Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Dolomit, Bims, Kies, VA-Koks oder Aktivkohle. Poröse Materialien, wie Aktivkohle, werden bevorzugt, weil der schwefelhaltige Stoff in die Porenstruktur eindringt und dann eine große spezifische Oberfläche bildet. Es wurde festgestellt, daß z.B. Schwefel sich ausschließlich auf der inneren Oberfläche einer Aktivkohle ansiedelt und dort gebunden ist.

30

Die Beladung des Trägermaterials mit dem schwefelhaltigen Stoff erfolgt so, daß der schwefelhaltige Stoff in einer Menge von 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Trägermaterials,



abgeschieden ist. Der optimale Abscheidungsgrad hängt innerhalb des angegebenen Bereiches von der Art des Trägermaterials, der Art des verwendeten schwefelhaltigen Stoffes und auch von der Art des zu reinigenden Wassers ab, und kann durch entsprechende Versuche leicht ermittelt werden.

Die Imprägnierung des Trägermaterials mit dem schwefelhaltigen Stoff kann auf verschiedene Weise erfolgen:

(a) Überführung des Schwefels oder der Schwefelverbindung in die Gasphase und anschließende Kondensation auf dem Trägermaterial,

(b) Auflösen des Schwefels in einem organischen Lösungsmittel oder Herstellung einer Suspension oder Dispersion in einem Lösungsmittel und Einbringen des Trägermaterials in die Lösung, Suspension oder Dispersion. Das mit Schwefel oder der Schwefelverbindung getränkte Trägermaterial wird dann aus dem Lösungsmittel entnommen und das Lösungsmittel wird entfernt.

(c) Vermischen des Schwefels oder der schwefelhaltigen Verbindung mit dem Trägermaterial, wobei man dieses gegebenenfalls anschließend erwärmt, beispielsweise auf 120 bis 300°C während 1 bis 40 Stunden.

Schließlich ist auch eine katalytische Oxidation von Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel in der Gasphase mit Sauerstoff in Gegenwart eines Trägermaterials möglich.

Die erfindungsgemäße Behandlung des Wassers in Gegenwart von schwefeloxidierenden Mikroorganismen und schwefelhaltigen Stoffen kann kontinuierlich oder auch absatzweise durchgeführt werden. Hierfür können geeignete Reaktoren bzw. Kolonnen verwendet werden.

Es ist beim erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin möglich und vorteilhaft, wenn man zu dem Wasser, dem schwefelhaltigen Stoff und/oder dem Trägermaterial zusätzlich solche Substanzen gibt, welche die biologische Entfernung von Nitrat und Nitrit unterstützen. Hier bieten sich folgende Substanzen an:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , sowie auch Seltene Elemente wie Mo oder Ni in geringen Konzentrationen.

Die folgenden Vorteile werden durch das erfindungsgemäße Verfahren erzielt:

1. Werden handelsübliche Trägerstoffe mit Schwefel imprägniert, so ändern sich die für die klassische Filtration notwendigen physikalischen Eigenschaften dieser Trägerstoffe nicht. Man kann infolgedessen mit in der Wasseraufbereitung üblichen Schichthöhen von etwa 2 oder mehr Metern arbeiten. Eine Reinigung des Filters im Gegenstrom ist ohne weiteres möglich. Nicht auf Trägerstoffen aufgebracht Schwefel, beispielsweise in Form eines Granulates, kann in der Praxis nicht befriedigend als Filtermaterial eingesetzt werden, weil der Druckverlust in einem solchen Filter durch die Abnahme der Korngröße, bedingt durch den Verbrauch an Schwefel, ständig abnimmt und dadurch die Packung verdichtet wird.

2. Der Schwefel oder das schwefelhaltige Material haften fest auf der Oberfläche des Trägermaterials, insbesondere auf den inneren Oberflächen. Er wird infolgedessen nicht durch hydraulische Scherkräfte oder mechanische Reibung der Körper untereinander bei der Rückspülung abgelöst, und dadurch wird verhindert, daß er in das denitrifizierte Wasser gelangt. Dies ist insbesondere bei der Trinkwasseraufbereitung ein wesentlicher Vorteil.

3. Schwefel auf einem porösen Material bietet eine wesentlich größere spezifische Oberfläche als in Form eines Granulates. Infolgedessen kann man eine höhere raumspezifische mikrobielle Besiedlungsdichte und eine entsprechend größere raumspezifische Nitratabbauleistung erzielen.

4. Bei Verwendung der mit einem schwefelhaltigen Stoff imprägnierten Trägermaterialien besiedeln die Bakterien die innere Oberfläche. Sie sind daher geschützt vor von außen wirkenden Scherkräften und Abrieb.

5. Bei Verwendung von Aktivkohle oder Aktivkoks als Trägermaterial aktiviert die biologische Leistung und beschleunigt die mikrobielle Umsetzung. Dieser Vorteil ist bei pulverisiertem oder granuliertem Schwefel auch dann nicht gegeben, wenn das schwefelhaltige Material mit Aktivkohle vermischt eingesetzt wird, denn die katalytische Substrataktivierung ist nur dann beim erfindungsgemäßen Verfahren wirkungsvoll, wenn sich Bakterien, Substrat und Aktivator in enger räum-

licher Nachbarschaft befinden.

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen beschrieben.

5

### Beispiel 1

10

15

20

Aktivkohle einer Körnung von 1,5 bis 4 mm wurde in einer Beladungsmenge von 33 Gew.-% mit elementarem Schwefel imprägniert. 35 l dieser imprägnierten Aktivkohle wurden in zwei Kolonnen (Durchmesser 100 mm, Höhe 3 m) bis zu einer Schichthöhe von 2 x 2 m gefüllt. Beide Säulen wurden hintereinander im Aufstrom mit dem zu denitrifizierenden Wasser (30 l/h, 35 mg/l Nitrat) beaufschlagt. Nach einer biologischen Einarbeitungsphase von rund 15 Tagen konnte im Ablauf der zweiten Kolonne kein Nitrat mehr nachgewiesen werden.

### Beispiel 2

25

30

Ein total durchmischter Rührreaktor (Inhalt 50 l) mit einem nachgeschalteten Sedimentationsbecken (Inhalt 50 l) und Schlammrückführung wurde kontinuierlich von einem Rohwasser (25 l/h, 35 mg/l Nitrat) durchströmt. Es wurden 5 kg mit elementarem Schwefel und Natriumpolysulfid ( $\text{Na}_2\text{S}_x$ ,  $x = 4$ ) imprägnierte Pulverkohle (Beladungsgrad insgesamt 30 g/100 g Kohle) zugegeben. Nach zwei Tagen setzte die Denitrifizierung ein. Nach 14-tägiger Versuchsdauer konnte im Ablauf der Sedimentationsstufe kein Nitrat mehr nachgewiesen werden.

Die Temperatur betrug in den Beispielen 1 und 2 jeweils 9 bis 11°C.